

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-130902

⑬ Int. Cl.

G 02 B 1/10
1/04

識別記号

庁内整理番号

8106-2H
7915-2H

⑭ 公開 昭和61年(1986)6月18日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 汚れのとれやすい反射防止膜付プラスチックレンズ

⑯ 特 願 昭59-251734

⑰ 出 願 昭59(1984)11月30日

⑱ 発 明 者 林 孝 雄 逗子市逗子7-13-29
⑱ 発 明 者 相 川 勝 明 横浜市金沢区六浦町1321
⑲ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
⑳ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外1名

BEST AVAILABLE COPY

明 細 書

1. 発明の名称

汚れのとれやすい反射防止膜付
プラスチックレンズ

2. 特許請求の範囲

- (1) 表面に反射防止膜が形成されたプラスチックレンズにおいて、該反射防止膜上に有機ケイ素化合物からなる100Å以下の超薄膜が形成されてなることを特徴とする汚れをとれやすい反射防止膜付プラスチックレンズ。
- (2) 超薄膜を形成する有機ケイ素化合物が側鎖にアルキル基、フェニル基、ポリフルオロアルキル基を有する二次元および／または三次元構造のポリオルガノシロキサンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のプラスチックレンズ。
- (3) ポリフルオロアルキル基が炭素数1～20のパーフルオロアルキル基であることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載のプラスチックレンズ。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、表面に反射防止膜が形成されたプラスチックレンズにおいて、レンズ表面に付着した汚れをとりやすくしたレンズ表面の特性が改良された反射防止膜付プラスチックレンズに関するものである。

〔従来の技術〕

一般に、透明プラスチック材料、例えばポリ(ジエチレングリコールビスアリルカーボネート)、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニルなどは透明性に加えて、自身の有する軽量、易加工性及び耐衝撃性などの利点を活かして各種光学部品分野で広く利用されている。光学部品において、特にプラスチックレンズは例えば、メガネレンズ、カメラレンズ、プロジェクターレンズ、フレネルレンズ、プリズム、自動車前照灯レンズなどにその用途が拡大している。

プラスチックレンズにおいて、その素材とし

てのポリメチルメタクリレートは量産成形が容易なことからサングラスに、ポリカーボネートは耐衝撃性に優れていることから産業用安全メガネなどに、ポリ(ジエチレングリコールビスアリルカーボネート)は透明性と加工性が良いことから視力矯正用メガネレンズに主として用いられている。しかしながら、上記透明プラスチック材料よりなるプラスチックレンズはもとより、ガラスレンズにおいても、レンズ表面における光の反射があり、このため光線透過率が低下して、レンズを通して見ると明るさが損なわれ、しかも表面にはゴーストと呼ばれる反射像が現われる。このため、レンズ表面における光の反射を減らし、光線透過率を高めるために通常レンズ表面には反射防止膜が形成されている。反射防止膜は例えば、 MgF_2 、 LiF 、 TaF_5 、水晶石などの無機フッ化物、あるいは SiO_2 、 SiO_x 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 Al_2O_3 などに代表される金属酸化物を真空蒸着やスパッタリングなどの方法によりレンズ表面に単層あるいは複層の被膜

れたプラスチックレンズの表面改良による汚れをとりやすくする手段に関する提案はなされていない。

〔発明の解決しようとする問題点〕

表面に反射防止膜が形成されたプラスチックレンズは反射防止膜材料の特性上から、膜には微視的な空孔が存在することから、付着した汚れを取り除くのは特に困難である。しかも油脂類は前記のシリコン加工されたクロスやペーパーを用いて拭うことによつても完全に除去することは容易ではない。特に、かかるクロスやペーパーによつて反射防止膜面を強く拭うことから、膜面に傷を誘発し、長期間の使用による度重なる拭拭から、発生した傷の部分から膜が剝離してしまうという問題がある。勿論、超音波による洗浄は、かかる洗浄装置が高価であり、個人が実行して汚れの都度洗浄をなし得るというものではない。

〔問題を解決するための手段〕

本発明は、上記問題点の認識に基づき、表面

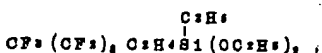
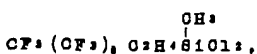
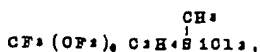
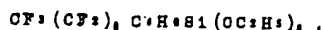
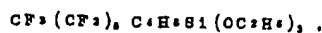
として形成されている。

而して、レンズ類は使用の間に、大気中に浮遊する塵埃、水滴、油滴などがその表面に付着して汚損し、光線透過率を低下せしめ、特にメガネレンズにおいては着用者の汗、皮膚の油脂、化粧品なども付着して視野を曇らせ不快感を増大させる。そのため、レンズ表面を拭うための特殊なシリコン加工されたクロスやペーパーが市販され、更に、洗浄剤を充填した洗浄槽中で超音波による洗浄を行なう超音波洗浄器も実用化されている。

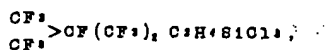
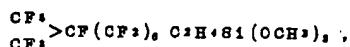
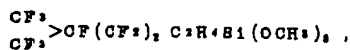
一般に、レンズ類の表面洗浄方法、洗浄方法あるいは洗浄剤に関しては、レンズ類の製造時におけるそれらの手段についての提案が多く、例えば洗浄方法については特開昭57-137118号公報に、また、メガネレンズ用洗浄剤としては特開昭58-10019号公報に開示されている。しかしながら、レンズ類の耐汚染性を向上する手段、あるいは表面に付着した汚れをとりやすくしたレンズ、特に反射防止膜の形成さ

に反射防止膜の形成されたプラスチックレンズにおいて、表面に付着した取り除くことができる、表面の特性が改良されたプラスチックレンズに関し、反射防止膜上に該反射防止膜の形成処理直後に、処理することによつて汚れをとりやすくする処理剤及び処理方法を検討した。

反射防止膜はプラスチックレンズ表面に直接あるいはハードコート膜上に反射防止膜材料が真空蒸着やスパッタリング法によつて単層あるいは複層の光の波長単位の薄膜として形成されるが、かかる反射防止膜は超微視的には多数の空孔を含んでなるものである。このため、空孔内に汚染物が入り込み、しかも反射防止膜は摩擦係数が大きく、そのため汚染物を除去し難くしているとの判断に基づき、撥水、撥油性を有し、摩擦係数の小さい物質を反射防止膜上に処理して、空孔内に吸着させ、固定化することによつて、汚染物が容易に除去される処理材料として、特定の有機ケイ素化合物が好適であると

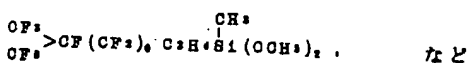
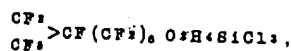


などを挙げる事ができる。また、パーフルオ
ロアルキル基は分岐していてもよく、例えば



本発明の反射防止膜上に超薄膜を形成する有
機ケイ素化合物の二次元および/または三次元
構造のポリオルガノシロキサンにおいて、アル
キル基あるいはフェニル基を有するポリオルガ
ノシロキサンも汚れをとりやすくするという表
面の改良に有用である。反射防止膜上に処理す
る有機ケイ素化合物として、上記ポリオルガノ
シロキサンを直接処理することができる。かか
るポリオルガノシロキサンを例示すると、ポリ
ジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、
ポリジプロピルシロキサン、ポリメチルシロキ
サン、ポリエチルシロキサン、ポリブチルシロ
キサン、ポリフェニルシロキサン、ポリメチル
フェニルシロキサンなどが挙げられる。かかる
ポリオルガノシロキサンにおいて、ポリジアル
キルシロキサンを主成分としたコーティング剤
が市販されていて容易に入手することができる。

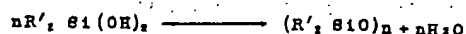
また、上記のポリオルガノシロキサンは公知
の方法によつて合成することができる。例えば
ポリジアルキルシロキサンは下記の反応式の如



が挙げられる。更に、例えば上記例示のパーフ
ルオロアルキル基含有シラン化合物の2種以上
の混合物であつてもよい。パーフルオロアルキ
ル基含有シラン化合物において、前記式、例え
ば $R_f(CH_3)_aSiX_n$, その他における式中の a は 2
~ 4 であるのが好ましく、それ以外の化合物は
不安定となる。

パーフルオロアルキル基含有シラン化合物に
おいて、パーフルオロアルキル基の臨界表面張
力は 7 ~ 15 dyne/cm と低く、水はもとより油類
のそれよりも低いことから、パーフルオロアル
キル基が表面を覆うと撥水撥油性が付与され、
しかも摩擦係数も小さくなり、付着した汚れは
とれやすくなる。

く、ジクロルジアルキルシランを加水分解し、
生成されるシラノールを直ちに脱水、縮合させ
ることによつて合成される。



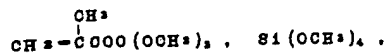
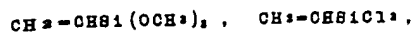
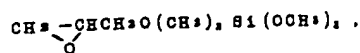
ここで R' は低級アルキル基を表わす。

したがつて、反射防止膜の形成されたレンズ
の該反射防止膜上に、例えば、ハロゲンアルキ
ルシラン、ハロゲンフェニルシラン、ジハロゲ
ノジアルキルシランなどのハロゲン化シラン化
合物を処理して加水分解し、次いで脱水、縮合
反応を行なうことによつてポリオルガノシロキ
サンからなる超薄膜を形成させることができる。

かかるポリオルガノシロキサンにおいて、ア
ルキル基、フェニル基が含まれるポリオルガノ
シロキサンは活性エネルギーが小さく、界面配
向を起こしやすいことから、超薄膜、特に分子
単位の極めて薄い皮膜を形成せしめると強い撥
水性が付与される。

反射防止膜上への有機ケイ素化合物の処理に

際し、有機ケイ素化合物、即ち、パーフルオロアルキル基含有シラン化合物、ポリオルガノシロキサンあるいはハロゲン化シラン化合物などに所望によりシランカップリング剤、例えば、



などを添加してもよい。

本発明において、反射防止膜の形成されたプラスチックレンズの該反射防止膜上に有機ケイ素化合物を処理して超薄膜を形成する方法は、反射防止膜に存在する微視的な空孔内に吸着、固化させることからして、有機ケイ素化合物、即ち、パーフルオロアルキル基含有シラン化合物、ポリオルガノシランあるいはハロゲン化シラン化合物などは溶媒、例えば、水、アルコール類、ケトン類、エーテル類、ハロゲン化炭化

は固定化処理が行なわれる。有機ケイ素化合物がポリオルガノシロキサンである場合は30℃乃至50℃の比較的低温でよく、また、有機ケイ素化合物がオルガノシラン化合物である場合は、加水分解、脱水、縮重合反応と固定化を同時に進めることから40℃乃至60℃に加熱することによつて行なわれる。かかる固定化処理は2時間乃至24時間で完結し、反射防止膜と有機ケイ素化合物からなる超薄膜との接着が密となり、しかも形成された超薄膜の耐久性が向上する。

反射防止膜上に有機ケイ素化合物が処理されて形成される超薄膜の膜厚は100Å以下であるのが好ましく、特に好ましくは分子単位の膜厚である。反射防止膜に存在する超微視的な空孔は有機ケイ素化合物が充填され超薄膜が形成される。超薄膜の膜厚が100Åより厚く形成されると干渉色あるいは反射色などが発生し、透視性を損うなどの弊害が現われるので不適当である。

水系系溶媒などの少なくとも1種によつて0.01~1%の濃度の溶液となるように調製する。上記有機ケイ素化合物のうち、ポリオルガノシロキサンはジメチルシロキサンを主成分としてアルコール類を溶媒とした市販のコーティング剤が好適に用いられる。

調製された溶液は公知の方法により反射防止膜の形成されたレンズの該反射防止膜上に塗布するか、または該溶液中にレンズを浸漬し、引上げることによつて処理する。この場合、反射防止膜の形成直後に行なうのが好ましく、反射防止膜面が空気中の浮遊物、水滴、油滴などにより汚染されない状態で行なうことが、有機ケイ素化合物の処理によつて形成される超薄膜の形成性、密着性などにおいて重要な点である。また、反射防止膜面を有機ケイ素化合物の処理前に高度な純水で十分洗浄し、清浄状態で乾燥することも超薄膜の形成性、密着性などを向上させることに有用である。

反射防止膜上に処理された有機ケイ素化合物

本発明における反射防止膜の形成されたプラスチックレンズにおいて、レンズ基材のプラスチックとしては、例えば、ポリ(ジエチレングリコールビスアリルカーボネート)、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリステレン、ポリアミドなどであるか、またはそれらを含む共重合体からなる。しかしながら、他の透明プラスチックあるいはガラス製のレンズを対象外とするものではない。

レンズ表面に形成される反射防止膜の材料は、フッ化物、金属酸化物などいずれであつてもよく、かかる材料中に金、銀、銅、クロム、アルミニウムなどが少量加えられて着色されたものであつてもよい。かかる材料からなる反射防止膜において、該反射防止膜上に形成される有機ケイ素化合物の超薄膜形成性および耐久性などの点において金属酸化物からなるのが好ましく、更に好ましいのは SiO_2 である。例えば、レンズ表面に蒸着法によりレンズ側より SiO_2 、 ZrO_2 を交互に特定膜厚となるように形成し、表面が

SiO₂よりなる反射防止膜上に、有機シラン化合物が処理されて超薄膜が形成されてなるプラスチックレンズはその表面に付着した汚れを容易に取り除くことができる。しかも強制環境試験後においても汚れのとれやすさは劣化することなく、更に反射防止特性の変化も全く認められない。

[実施例]

以下に、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

合 成 例

$\text{CnF}_{2n+1}\text{CH=CH}_2$ (但し、 n は6, 8, 10, 12の混合物で平均値9.0) 99.2g (0.2モル)、 HSiCl_3 32.5g (0.24モル)、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.052gを四ツ口フラスコに秤取し、窒素気流下でゆつくり攪拌しながら80℃で20時間反応させた。反応終了後、生成物を蒸留することによつて $\text{CnF}_{2n+1}(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ を得た。次いで、 $\text{CnF}_{2n+1}(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 63.2g (0.1モル)にメタ

ブタノールに溶解して0.01%溶液を調製した。この調製溶液中に、上記の反射防止膜の形成されたプラスチックレンズを1分間浸漬し、静かに上げた後、50℃に3時間保持して、ポリフルオロアルキル基含有シロキサンとしての超薄膜を固定させた。

このように反射防止膜上にポリフルオロアルキル基含有シロキサンからなる超薄膜の形成されたレンズ表面の該超薄膜の膜厚測定、干渉色の測定及びレンズ表面の汚れのとれやすさの評価試験を次の方法により行なつた。

⑤ 超薄膜の膜厚測定：E.S.O.A (表面分析法)による。

⑥ 干渉色の測定：分光光度計によりピーク波長を測定、干渉色があると長波長側に移行する。

汚れのとれやすさ評価試験

⑦ 水跡の除去性：レンズ表面に上水を滴下して、乾燥後、表面に残存する水跡をティッシュペーパーで拭うことによる水

ノール200gを混合し、窒素ガスをバブリングして生成するHClを除去しながら反応させた。この反応の終了は生成したHClを定量して確認した。反応終了後、過剰のメタノールを留去して $\text{CnF}_{2n+1}(\text{OH})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ を得た。

実施例 1

ポリ(ジエチレングリコールビスアリルカーボネート)からなるジオブター0.00、中心部の厚さ約2.4mm、視感透過率測定器(朝日分光社製MODEL DEL DSP-GI)により測定した視感透過率92%のプラスチックレンズを超音波洗浄器にて洗浄、乾燥後、真空炉内に挿入し、 1×10^{-5} Torr、基板温度80～100℃で、金属化合物の膜厚がレンズ表面側からSiO₂: 0.045, ZrO₂: 0.032, SiO₂: 0.01, ZrO₂: 0.086, SiO₂: 0.089 (各μm)からなる設計値になるように真空蒸着処理を行ない反射防止膜を形成させて、表面に反射防止膜の形成されたプラスチックレンズを得た。

別に、合成例の $\text{CnF}_{2n+1}(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ をこ

跡の除去性。

⑧ 水性ペンのインク除去性：レンズ表面を市販水性ペンで塗りつぶした後、布で擦ることによるインクの除去性。

⑨ 粉塵の除去性：レンズ表面に白色チョーク粉を散布して全面に付着させた後、ティッシュペーパーで拭うことによるチョーク粉の除去性。

上記、⑦～⑨の結果を第1表に示す。

更に、撥油性(防汚性)として、レンズ表面に表面張力の異なる試験液(ノードデカン、ノータトラデカン、ノヘキサデカン)を滴下して、ティッシュペーパーで拭うことによる油性汚れのとれやすさを第2表に示す強制試験の前後において確認した。

その結果を第2表に示す。

実施例 2

実施例1における合成例1の $\text{CnF}_{2n+1}(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ を合成例の $\text{CnF}_{2n+1}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ に代えた他は、実施例1と同様に反射防止膜上に

ポリフルオロアルキル基含有シロキサンからなる超薄膜の形成されたレンズを得て、実施例1の方法で膜厚測定、干渉色測定、汚れのとれやすさの評価試験及び撥油性測定を行なった。その結果を第1表及び第2表に示す。

実施例3

実施例1と同様に反射防止膜の形成されたプラスチックレンズを、市販品のポリジメチルシロキサンを主成分とするコーティング液（商品名：シリコナイズFE1031、富士システムズ株式会社製品）をエタノールで0.1%に希釈した溶液中に20秒間浸漬し、引上げた後、直ちに水で洗浄し、更に蒸留水で濯いで40℃にて24時間乾燥して、ポリジメチルシロキサンからなる超薄膜を固定させた。

このように反射防止膜上に、ポリジメチルシロキサンからなる超薄膜の形成されたレンズについて、実施例1の方法で膜厚測定、干渉色測定、汚れのとれやすさ評価試験及び撥油性測定を行なった。その結果を第1表及び第2表に示す。

した。

比較例1

実施例2と同様に反射防止膜の形成されたプラスチックレンズの反射防止膜上にポリフルオロアルキル基含有シロキサンからなる超薄膜の形成処理を繰返すことによつて200Åの薄膜が形成されたレンズを得た。得られたレンズについて実施例1の方法で膜厚測定、干渉色測定、汚れのとれやすさの評価試験を行なった。その結果を第1表に示す。

比較例2

実施例1と同様に反射防止膜の形成されたプラスチックレンズについて（超薄膜は形成されない）実施例1の方法で汚れのとれやすさの評価試験を行なった。その結果を第1表に示す。

第 1 表

	超薄膜の膜厚 (Å)	干 渉 色 (nm)	汚 れ の と れ や す さ 評 価 試 験 *)		
			水跡の除去性	水性ペンのインク除去性	粉塵の除去性
実施例 1	20	525	◎	◎	◎
、 2	20	525	◎	◎	◎
、 3	18	525	◎	○	◎
比較例 1	200	540	○	○	○
、 2	—	—	×	△	△

*) ◎：極めて容易

○：容易

△：一部残存

×：困難

COPY FILED IN 1961

第 2 表

	強 制 試 験 前 後 の 撥 油 性 *2)									
	中 性 洗 剤 浸 漬 (濃度 0.2%, 3時 間超音波洗浄)		沸 騰 水 浸 漬 (10分)		アセトン手拭き (2000回, 但し50回 毎にアセトン補給)		眼鏡クリーナー手拭き (1000回, 但し50回 毎にクリーナー塗布)		耐 湿 (50℃, 95%, 7日間)	
	前	後	前	後	前	後	前	後	前	後
実施例 1	5	5	5	5	5	4	5	5	5	5
2	5	5	5	4	4	4	5	5	5	5
3	4	4	4	4	4	3	4	4	4	4

*2) 5: n-ドデカン 表面張力 25.4 dynes/cm

4: n-テトラデカン , 26.5 ,

3: n-ヘキサデカン , 27.7 ,

数字が大きいほど撥油性に優れ、汚れにくい。

〔 発 明 の 効 果 〕

本発明の反射防止膜付きプラスチックレンズは、反射防止膜上に撥水、撥油性を有する超薄膜が形成されてなり、その結果、レンズ表面に撥水、撥油性が付与され、しかも表面の摩擦係数が小さくなることから、表面に付着した水滴による水跡や油性汚れなどを容易にとり除くことができる。更に、レンズ表面の滑りがよいことから付着したホコリなども極めてとりやすい。したがって、レンズ表面の汚れを除去するために強く払拭する必要がなく、反射防止膜を傷つけることも少ない。

汚れのとれやすさは、強制環境試験においても劣化することなく、耐久性にも優れているという効果を有するものである。

代理人 内 田 明
代理人 萩 原 亮 一